

CLIPPEDIMAGE= JP409306495A
PAT-NO: JP409306495A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09306495 A
TITLE: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY
BATTERY AND
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY PROVIDED WITH IT

PUBN-DATE: November 28, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHOJI, YOSHIHIRO
UEHARA, MAYUMI
YAMAZAKI, MIKIYA
NOMA, TOSHIYUKI
NISHIO, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SANYO ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08148460

APPL-DATE: May 16, 1996

INT-CL_(IPC): H01M004/58; H01M004/02 ; H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high energy density battery by substitution
a fixed ratio of the 'total carbon atoms with boron atoms and/or nitrogen atoms
and using modified carbon material having a prescribed crystal structure as an
ion occluded material for negative electrode.

SOLUTION: A modified carbon material is so constituted that
0.001-0.1% of the
total carbon atoms is substituted by boron atoms and/or nitrogen atoms, the
size of crystallites in the c-axial direction is 150 \AA ; or more, and the
face intervals between grid faces (002) are formed 3.38 \AA ; or less. The
capacity per unit weight of the negative material used for this material is
very large and the reason is supposed to be distortion of the crystal structure
caused by disturbance of π electron cloud in the crystal.

This negative electrode material is adoptable for a nonaqueous secondary battery, in which a solid electrolyte is used, as well as a lithium secondary battery. This modified carbon material is so provided that, for example, nitrogen ions or boron ions are implanted in a substance which is formed by pelletizing carbon powder such as natural black lead by an ion implanter so as to be pulverized.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306495

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	D
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-148460	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月16日	(72) 発明者	小路 良浩 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	上原 真弓 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	山崎 幹也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘

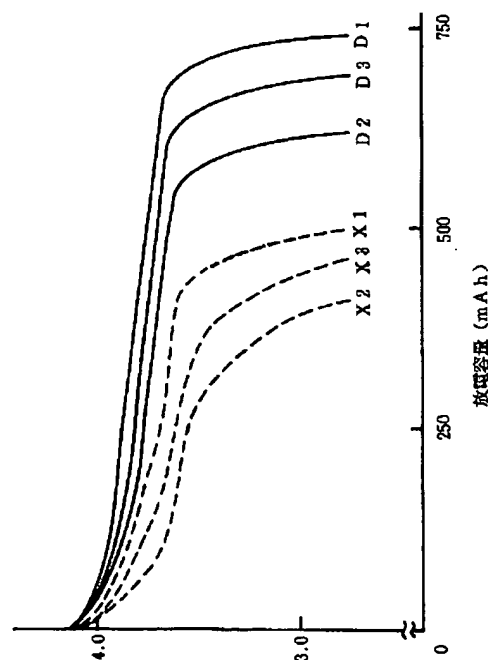
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極及びこれを備えた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【解決手段】本発明電極は、全炭素原子の0.01～0.1%がホウ素原子及び／又は窒素原子で置換された、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が150Å以上であり、且つ格子面(002)面の面間隔(d₀₀₂)が3.38Å以下である変性炭素材料をイオン吸蔵材として用いている。

【効果】本発明電極は負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きいので、これを非水電解質二次電池の負極として使用することにより、極めて高エネルギー密度な電池を得ることが可能となる。



(A) 図2

【特許請求の範囲】

【請求項1】全炭素原子の0.01～0.1%がホウ素原子及び／又は窒素原子で置換された、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が150Å以上であり、且つ格子面(002)面の面間隔(d₀₀₂)が3.38Å以下である変性炭素材料がイオン吸蔵材として用いられていることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】請求項1記載の非水電解質二次電池用負極を備えた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質二次電池用負極及びこれを備えた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池の負極材料として、従前の金属リチウムなどと異なり、充放電サイクルを繰り返しても内部短絡の原因となるデンドライトが電析する虞れが無い炭素材料が注目されている。而して、炭素材料の中でも、黒鉛などの結晶性の高い炭素材料については、単位重量当たりの容量が比較的大きく、非水電解質二次電池の高エネルギー密度化を達成する上で好適であることから、多くの研究がなされてきた。

【0003】しかしながら、完全な黒鉛型結晶構造を有する天然黒鉛の場合でも、理論上、その層間には、リチウムイオンは炭素原子6個に対して多くても1個の割合でしか挿入されないで(C₆Li)、単位重量当たりの容量は、最大でも372mAh/g(理論容量)である。このため、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい負極を得ることは困難であり、このことが非水電解質二次電池の高エネルギー密度化を阻む障壁となっていた。

【0004】したがって、本発明は、炭素材料を改良することにより、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい非水電解質二次電池用負極及びこれを備えた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0005】なお、以下に詳述する本発明における如く炭素原子の一部をホウ素原子及び／又は窒素原子で置換した変性炭素材料を負極材料として用いること自体は、Journal of Power Sources 55巻(1995年発行)127-130頁及び特開平7-235305号公報により従来公知である。しかし、これらは、負極の充放電効率を改善するべく変性炭素材料の使用を提案するものであり、これらに開示されているBC₃N、BC₇N、BC₁₀N等の変性炭素材料は、炭素原子の置換率が極めて高いものである。特に後者に開示されている変性炭素材料は、結晶性が極めて低いものである。このため、これらに開示の変性炭素材料の単位重量当たりの容量はいずれも小さく、これらを負極材料として使用することに

より、充放電効率の高い電池を得ることはできても、本発明が企図する高エネルギー密度な電池を得ることはできない。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解質二次電池用負極(本発明電極)においては、全炭素原子の0.01～0.1%がホウ素原子及び／又は窒素原子で置換された、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が150Å以上であり、且つ格子面(002)面の面間隔(d₀₀₂)が3.38Å以下である変性炭素材料がイオン吸蔵材として用いられている。また、本発明に係る非水電解質二次電池は、斯かる本発明電極を負極として用いたものである。

【0007】本発明における変性炭素材料は、例えば、ペレット状にした炭素材料(ターゲット)に、イオン注入装置を用いて、ホウ素イオン及び／又は窒素イオンを注入して、炭素原子(C)の所定量をホウ素原子(B)及び／又は窒素原子(N)で置換することにより得られる。

【0008】変性炭素材料のd₀₀₂及びLcが、それぞれ150Å以上、3.38Å以下に規制されるのは、d₀₀₂又はLcがこの範囲を外れる結晶性の低い変性炭素材料では、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい非水電解質二次電池用負極が得られないからである。ホウ素原子及び／又は窒素原子による炭素原子の置換率(全炭素原子のうち、ホウ素原子及び／又は窒素原子により置換された炭素原子の比率)が0.01～0.1%に規制されるのも、炭素原子の置換率がこの範囲を外れると負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい非水電解質二次電池用負極が得られないからである。

【0009】本発明電極をリチウム二次電池の負極として使用する場合は非水電解質の溶質としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂及びLiSO₂(CF₃)₃が例示され、また非水電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル及びこれらの混合物が例示されるが、特にこれらに限定されない。

【0010】また、本発明電極をリチウム二次電池の負極として使用する場合は正極活物質としては、LiCo

O_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiVO_2 及び LiNbO_2 が例示されるが、特にこれらに限定されない。

【0011】本発明電極の適用対象の代表例はリチウム二次電池の負極であるが、本発明電極は広く非水電解液二次電池の負極に適用可能であり、さらには固体電解質を使用した非水系二次電池の負極にも適用可能である。

【0012】本発明電極は、炭素原子の所定量がホウ素原子及び／又は窒素原子で置換され、且つ結晶性が比較的高い変性炭素材料を負極材料として用いているので、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい。この理由は定かでないが、ホウ素原子及び／又は窒素原子で炭素原子を所定量置換したことにより、結晶中の π 電子雲が乱されて結晶構造に歪みが生じ、その結果理論量より多量のイオンがランダムに結晶中に吸蔵及び放出されるようになるためと推察される。したがって、本発明電極を非水電解質二次電池の負極として使用することにより、極めて高エネルギー密度な電池を得ることが可能となる。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0014】(実験1)

〔正極の作製〕リチウム原料(炭酸リチウム(Li_2CO_3))とニッケル原料(炭酸ニッケル(NiCO_3))及び／又はコバルト原料(炭酸コバルト(CoCO_3))とを、所定の割合で混合し、 850°C で20時間焼成して、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 及び $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を得た。次いで、これらの複合酸化物を、石川式らいかい乳鉢中で粉碎して、平均粒径約 $5\mu\text{m}$ の正極活物質粉末を得た。

【0015】次いで、各正極活物質粉末90重量部と、導電剤として的人造黒鉛粉末5重量部と、PVdF(ポリフッ化ビニリデン)5重量部のNMP(N-メチル-2-ピロリドン)溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法により正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、 150°C で2時間真空乾燥して、各面に厚さ $50\mu\text{m}$ の正極合剤層を有する極板を作製した。この極板を圧延して、帯状の正極を作製した。

【0016】〔負極の作製〕天然黒鉛粉末($L_c > 1000\text{\AA}$ 、 $d_{002} = 3.35\text{\AA}$)をペレット状にし、このペレット(ターゲット)に、イオン注入装置(ビームエネルギー: $30 \sim 400\text{eV}$ 、ビーム電流: $50 \sim 300\text{nA}$)を用いて、窒素イオンを注入して、全炭素原子の0.05%を窒素原子で置換した変性天然黒鉛を得た。炭素原子の置換率はイオンクロマトグラフィーにより定量した。次いで、この変性天然黒鉛を粉碎して、平

均粒径約 $20\mu\text{m}$ の変性天然黒鉛粉末を作製した。

【0017】次いで、この変性天然黒鉛粉末95重量部とPVdF5重量部のNMP溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法により負極集電体としての銅箔の両面に塗布し、 150°C で2時間真空乾燥して、各面に厚さ $50\mu\text{m}$ の負極合剤層を有する極板を作製した。この極板を圧延して、帯状の試験電極(本発明電極)を作製した。また、別途、変性していない天然黒鉛粉末(以下、「非変性天然黒鉛粉末」と称する)95重量部をそのまま負極材料として使用したこと以外は上記と同様にして、試験電極(比較電極)を作製した。

【0018】〔試験電池の組立〕上記の、正極及び負極を用いて、負極容量が正極容量よりも小さいAAサイズのリチウム二次電池(試験電池)を作製した。なお、セパレータとしてポリエチレン製の微多孔膜を、非水電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に LiPF_6 を1モル/リットル溶かしたものを、それぞれ使用した。

20 【0019】〔充放電試験〕各試験電池を、 25°C にて、 200mA で4.1Vまで充電した後、 200mA で2.75Vまで放電して、それぞれの電池の放電特性を調べた。図1は、各電池の放電曲線を、縦軸に電圧(V)を、また横軸に放電容量(mAh)を、それぞれとって示したグラフである。図1中、D1(正極活物質: LiNiO_2 、負極材料: 変性黒鉛粉末)、D2(正極活物質: LiCoO_2 、負極材料: 変性黒鉛粉末)、D3(正極活物質: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、負極材料: 変性黒鉛粉末)は本発明電極を使用した試験電池であり、X1(正極活物質: LiNiO_2 、負極材料: 非変性黒鉛粉末)、X2(正極活物質: LiCoO_2 、負極材料: 非変性黒鉛粉末)、X3(正極活物質: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、負極材料: 非変性黒鉛粉末)は比較電極を使用した試験電池である。

【0020】図1に示すように、試験電池D1、D2、D3は、それぞれ試験電池X1、X2、X3に比べて、放電容量が大きい。この事実から、正極活物質の種類を問わず、本発明電極は、比較電極に比べて、負極材料の単位重量当たりの容量が格段大きいことが分かる。

40 【0021】(実験2)

〔試験電極の作製〕実験1での負極の作製手順と同様にして、ホウ素原子及び／又は窒素原子による炭素原子の置換率が異なる種々の変性天然黒鉛粉末を作製し、次いでこれらを用いて試験電極(本発明電極)を作製した。ホウ素原子への炭素原子の置換率は原子吸光法により、また窒素原子への炭素原子の置換率は、実験1におけると同様、イオンクロマトグラフィーにより、それぞれ定量した。また、別途、非変性天然黒鉛粉末を使用した試験電極(比較電極)を作製した。

50 【0022】〔試験セルの組立〕上記の各試験電極と、

金属リチウム箔（対極）とを、ポリエチレン製の微多孔膜（セパレータ）を介して渦巻き状に巻回して渦巻電極体を作製し、これを金属リチウム板（参照極）とともに、容器に収納し、非水電解液を注液して、試験セルA0～A6、B1～B6、C1～C6を組み立てた。非水電解液は、実験1で用いたものと同じものを用いた。各試験セルに使用した変性天然黒鉛粉末の置換元素及び置換率を表1に示す。なお、試験セルC1～C6でのBとNとの原子比は、いずれも1：1である。

【0023】

【表1】

試験セル	置換元素	置換率（％）
A0	無置換	0
A1	B	0.01
A2	B	0.025
A3	B	0.05
A4	B	0.075
A5	B	0.10
A6	B	0.11
B1	N	0.01
B2	N	0.025
B3	N	0.05
B4	N	0.075
B5	N	0.10
B6	N	0.11
C1	B及びN	0.01
C2	B及びN	0.025
C3	B及びN	0.05
C4	B及びN	0.075
C5	B及びN	0.10
C6	B及びN	0.11

【0024】〔充放電試験〕各試験セルを、25℃にて、電流密度0.1mA/cm²で0Vまで充電した後、電流密度0.1mA/cm²で1Vまで放電して、それぞれ試験セルの変性天然黒鉛粉末の単位重量当たりの放電容量を調べた。結果を図2に示す。図2は、ホウ素原子及び／又は窒素原子による炭素原子の置換率と負極材料の単位重量当たりの放電容量の関係を、縦軸に単位重量当たりの放電容量（mAh/g）を、また横軸に炭素の置換率（％）を、それぞれとって示したグラフである。図2中、□（A1～A6）は炭素原子をホウ素原子で置換した試験電極を用いた試験セル、○（B1～B6）は炭素原子を窒素原子で置換した試験電極を用いた試験セル、また△（C1～C6）は炭素原子をホウ素原子及び窒素原子（原子比1：1）で置換した試験電極を用いた試験セルである。

【0025】図2より、ホウ素原子及び／又は窒素原子による炭素原子の置換率が0.01～0.1％の場合に、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい非水電解質二次電池用負極が得られることが分かる。

20 【0026】

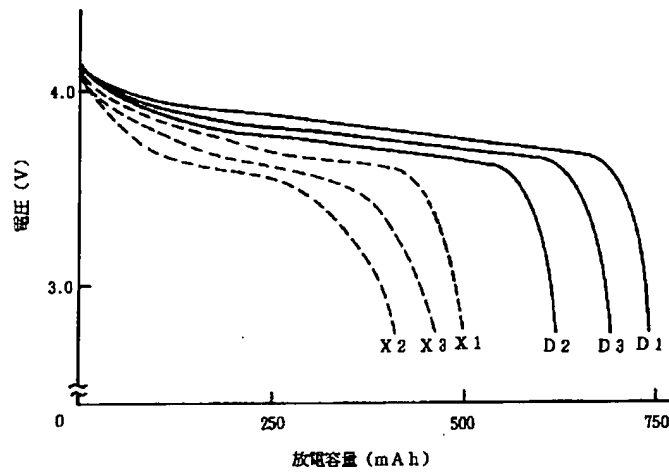
【発明の効果】本発明電極は、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きいので、これを非水電解質二次電池の負極として使用することにより、極めて高エネルギー密度な電池を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

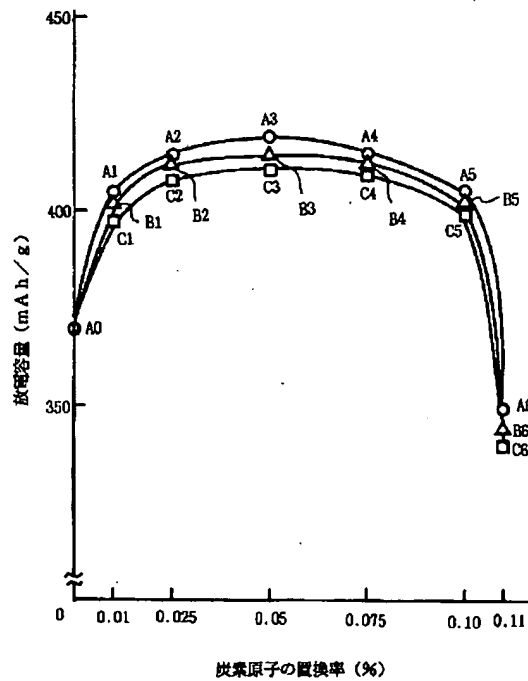
【図1】本発明電極を使用した電池及び比較電極を使用した電池の放電曲線を示したグラフである。

30 【図2】ホウ素原子及び／又は窒素原子による炭素原子の置換率と、負極材料の単位重量当たりの放電容量の関係を示したグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内